



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 32 155 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 32 155.0  
㉔ Anmeldetag: 25. 7. 97  
㉕ Offenlegungstag: 28. 1. 99

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 71/12**  
C 08 L 25/08  
C 08 L 51/04  
C 08 L 81/06  
C 08 K 5/51  
// C08L 69/00,75/04,  
C08J 5/00,5/18,D01F  
6/96

DE 197 32 155 A 1

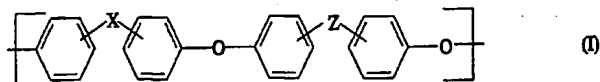
㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

㉓ Erfinder:  
Weber, Martin, Dr., 67487 Maikammer, DE;  
Gottschalk, Axel, Dr., 67435 Neustadt, DE

⑤④ Polyarylenether, Styrolcopolymerisate und oligomere Phosphorverbindungen enthaltende Formmassen

⑤⑦ Die Formmasse enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D bis G, das insgesamt 100 Gew.-% ergibt, a: 1 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethers der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (I)



oder entsprechenden mit C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, Aryl, Chlor oder Fluor kernsubstituierten Einheiten, wobei X-SO<sub>2</sub>-, -SO-, -O-, CO, -N=N-, -RC=CR<sup>a</sup>-, -CR<sup>b</sup>R<sup>c</sup>- oder eine chemische Bindung sein kann und Z ausgewählt ist aus -SO<sub>2</sub>-, -SO-, CO, -N=N- und -RC=CR<sup>a</sup>-, wobei

R und R<sup>a</sup> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl darstellen, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>4-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy oder Aryl oder jeweils deren Fluor- oder Chlorderivate sein können, enthält, als Komponente A, b: 1 bis 98 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Styrolcopolymerisats als Komponente B, c: 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer oligomeren Phosphorverbindung als Komponente C, d: 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats als Komponente D, e: 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines schlagzähmodifizie-

197 32 155 A 1

Rest Available Copy

Die Erfindung betrifft Polyarylenether, Styrolcopolymerisate und oligomere Phosphorverbindungen enthaltende Formmassen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung und Formkörper, Fasern und Folien daraus.

- 5 Polymerblends aus Polyarylenethern und Styrolcopolymeren, wie ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate) ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymerisate) oder AES (Acrylnitril-Ethylen(copolymere)-Copolymerisate) zeichnen sich durch gute Fließfähigkeit und Schlagfestigkeit aus. Die Nachteile der reinen, hochtemperaturbeständigen Polyarylenether, wie Feuchtigkeitsaufnahme, geringe Fließfähigkeit und Kerbschlagzähigkeit werden vermieden, wobei andererseits die erwünschten Eigenschaften der Polyarylenether, wie gute mechanische Eigenschaften, gute thermische Beständigkeit und gute Dimensionsstabilität erhalten bleiben.

- 10 In der US 3,555,119 sind thermoplastische Harzblends aus einem Polysulfon und ABS beschrieben. Es wird beschrieben, daß die Blends hochtemperaturbeständig sind und gleichzeitig gute Fließeigenschaften und gute Schlagzähigkeit aufweisen.

- 15 In der EP-A-0 375 961 sind schlagzähe, thermoplastische Polyethersulfon-Formmassen beschrieben, die neben einer hohen Kerbschlagzähigkeit auch ein ausreichend hohes Niveau der Bindenahtfestigkeit aufweisen. Sie enthalten ein aromatisches Polyethersulfon, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer und einen Dienkautschuk.

In der DE-A-36 01 418 sind thermoplastische Formmassen auf Basis von Polysulfonharzen, Polycarbonaten, Styrol und Acrylnitril enthaltenden Copolymerisaten und einem Pffropfmischpolymerisat beschrieben. Sie weisen von der Verarbeitung unabhängige Zähigkeitswerte auf.

- 20 In der DE-A-36 01 419 sind thermoplastische Formmassen auf Basis von Polysulfonharzen auf einem Pffropfmischpolymerisat beschrieben. Sie weisen ebenfalls gute mechanische Eigenschaften unabhängig vom Verarbeitungsvorgang auf.

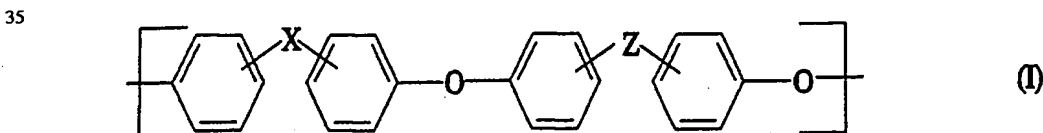
- 25 In der EP-A-0 361 400 sind eine thermoplastische Harzzusammensetzung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Das Harz enthält neben einem Polysulfon oder Polyethersulfon ABS und ein thermoplastisches Harz mit Multifaserstruktur, das ein Epoxygruppen enthaltendes olefinisches Polymer und ein vinylnisches Polymer oder Copolymer enthält. Die Formmassen weisen eine verbesserte Schlagzähigkeit auf.

Blends aus Polyarylenethern und Styrolcopolymeren weisen aber ein nachteiliges Brandverhalten auf. In der Regel wird beim Brandtest nach UL 94 die Brandklasse V-0 nicht erreicht.

- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von thermoplastischen Formmassen, die Polyarylenether und Styrolcopolymerisate enthalten und verbesserte Brandschutzeigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung einer Formmasse, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D bis G, das insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

- a) 1 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethers der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (I):



oder entsprechenden mit C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, Aryl, Chlor oder Fluor kernsubstituierten Einheiten, wobei X -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -O-, CO-, -N=N-, -RC=CR<sup>a</sup>-, -CR<sup>b</sup>R<sup>c</sup>- oder eine chemische Bindung sein kann und Z ausgewählt ist aus

- 45 -SO<sub>2</sub>-, -SO-, CO  
-N=N- und -RC=CR<sup>a</sup>,

wobei

R und R<sup>a</sup> jeweils Wasserstoff oder 1-6-Alkyl darstellen,

- 50 R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>4-10</sub>-Cycloalkyl, 1-6-Alkoxy oder Aryl oder jeweils deren Fluor- oder Chlorderivate sein können,

enthält, als Komponente A,

- b) 1 bis 98 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Styrolcopolymerisats als Komponente B,  
c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer oligomeren Phosphorverbindung als Komponente C,  
d) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats als Komponente D,  
55 e) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines schlagzähmodifizierenden Kautschuks als Komponente E,  
f) 0 bis 60 Gew.-% Verstärkungsmittel und/oder Füllstoffe als Komponente F und  
g) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe als Komponente G.

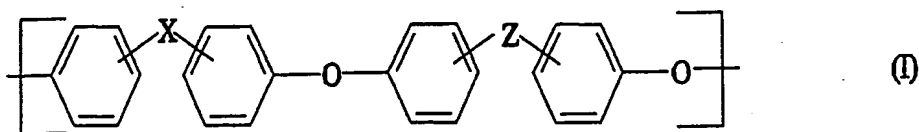
- 60 Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß durch Einsatz von oligomeren Phosphorverbindungen als Flammenschutzmittel das Brandschutzverhalten der Formmassen verbessert werden kann. Die erfindungsgemäß eingesetzten Flammenschutzmittel führen dabei zu einem besseren Brandschutzverhalten als andere üblicherweise eingesetzten Brandschutzmittel.

Nachstehend werden zunächst die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Formmassen beschrieben.

Die Gewichtsangaben für die nachstehend aufgeführten Komponenten A-G beziehen sich dabei auf das Gesamtgewicht der Komponenten A-G, das insgesamt 100 Gew.-% ergibt.

nether. Insbesondere sind die Polyarylenether A in Mengen von 50 bis 70 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten.

Als Komponente A werden Polyarylenether mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (I)



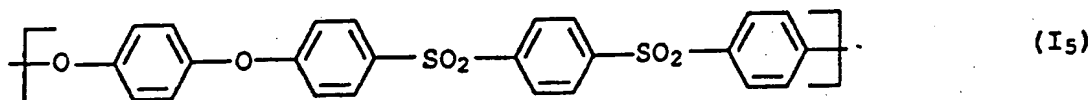
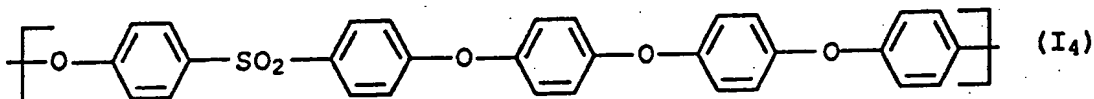
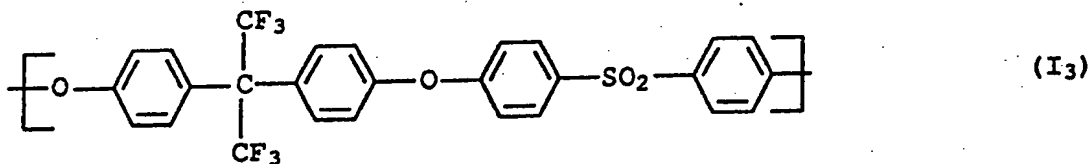
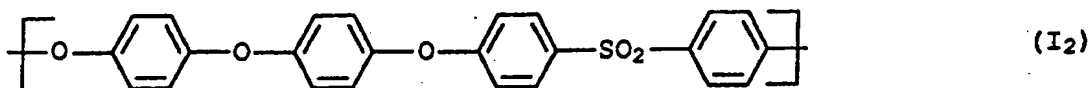
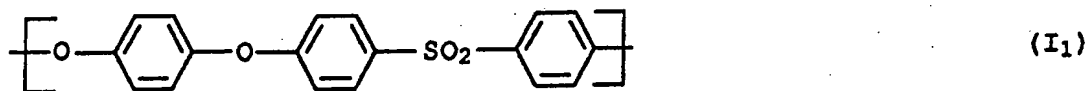
eingesetzt. Ebenso können deren kernsubstituierte Derivate verwendet werden. Als Substituenten kommen vorzugsweise  $C_{1-6}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder t-Butyl,  $C_{1-6}$ -Alkoxy wie Methoxy oder Ethoxy, Aryl, insbesondere Phenyl, Chlor oder Fluor in Betracht. Die Variable X kann  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-N=N-$ ,  $-RC=CR^a-$ ,  $-CR^bR^c-$  oder eine chemische Bindung sein. Die Variable Z kann für  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ ,  $-N=N-$  oder  $-RC=CR^a-$ , stehen. Hierbei stellen R und  $R^a$  jeweils Wasserstoff,  $C_{1-6}$ -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl i-Propyl oder n-Hexyl,  $C_{1-6}$ -Alkoxy, darunter Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, oder n-Butoxy, oder Aryl, insbesondere Phenyl dar. Die Reste  $R^b$  und  $R^c$  können jeweils Wasserstoff oder eine  $C_{1-6}$ -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, darstellen. Sie können aber auch zu einem  $C_4$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkylring wie Cyclopentyl- oder Cyclohexylring miteinander verknüpft sein, der seinerseits mit einer oder mehreren Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl substituiert sein kann. Daneben können  $R^b$  und  $R^c$  auch eine  $C_{1-6}$ -Alkoxygruppe, z. B. Methoxy oder Ethoxy oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl, darstellen. Die vorgenannten Gruppen können ihrerseits jeweils mit Chlor oder Fluor substituiert sein. Die Polyarylenether können vollständig aus den wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (I) aufgebaut sein.

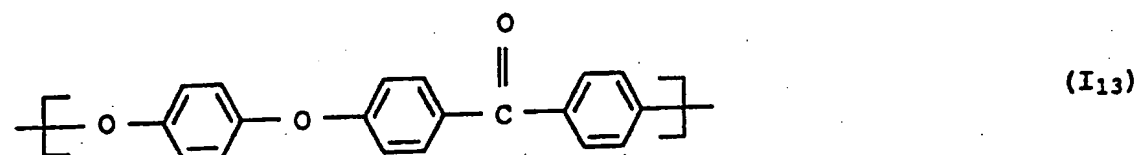
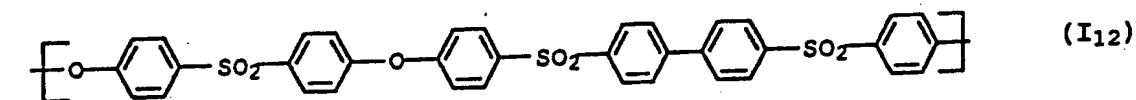
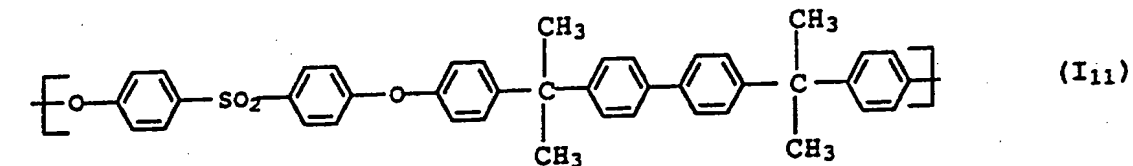
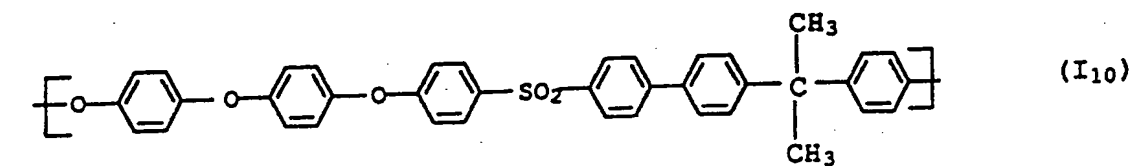
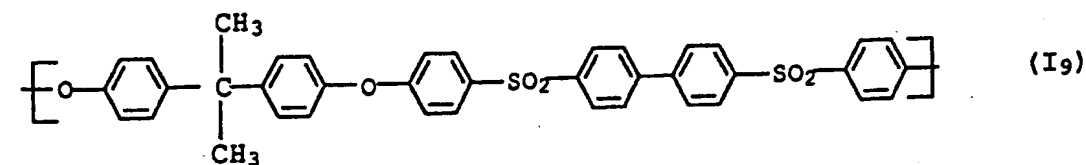
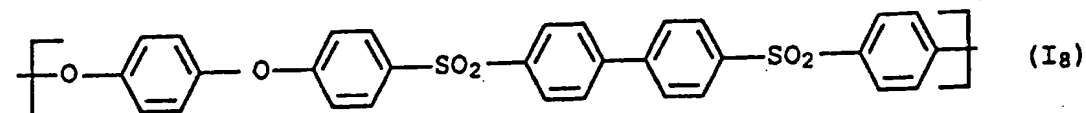
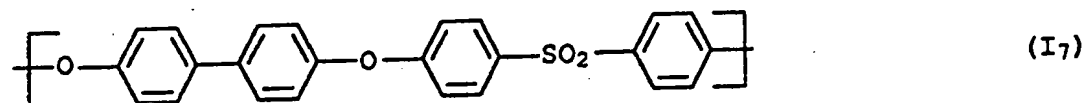
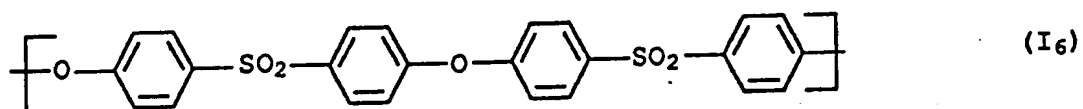
Die Molekulargewichte (Zahlenmittel  $M_n$ ) geeigneter Polyarylenether A liegen im allgemeinen im Bereich von 1500 bis 60 000 g/mol.

Zu den geeigneten Polyarylenethern A zählen auch Copolymere, aufgebaut aus Polyarylenethersegmenten und Struktureinheiten, ausgewählt aus der Gruppe der Polyester, aromatischen Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polysiloxane, Polyimide, Polyamidimide und Polyetherimide. Die Molekulargewichte  $M_w$  der Polyaryletherblöcke bzw. der Polyaryletherpropfarne in derartigen Copolymeren liegen im allgemeinen im Bereich von 1000–30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können in den Copolymeren alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenether in den Copolymeren beträgt im allgemeinen 3 bis 97, vorzugsweise 10 bis 90 und insbesondere 20 bis 80 Gew.-%.

Es können auch Mischungen verschiedener Polyarylenether A verwendet werden.

Einige geeignete wiederkehrende Einheiten sind im folgenden aufgeführt:



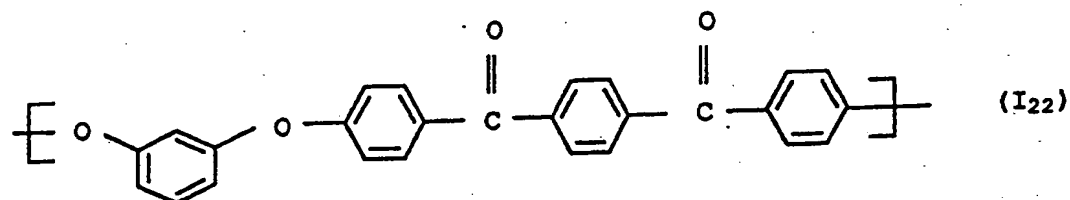
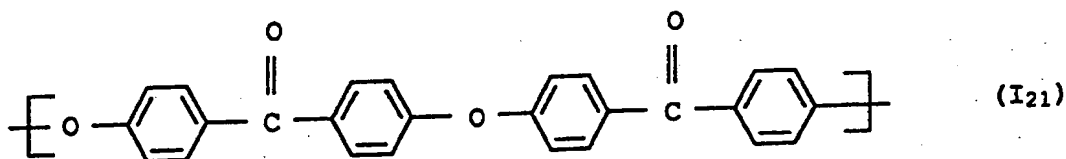
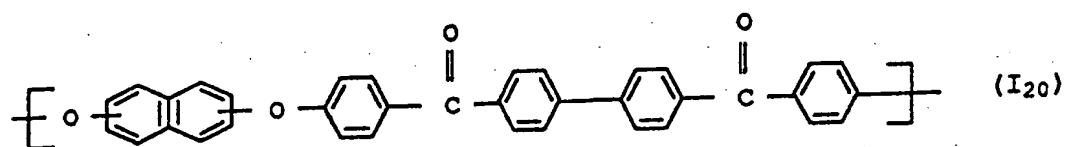
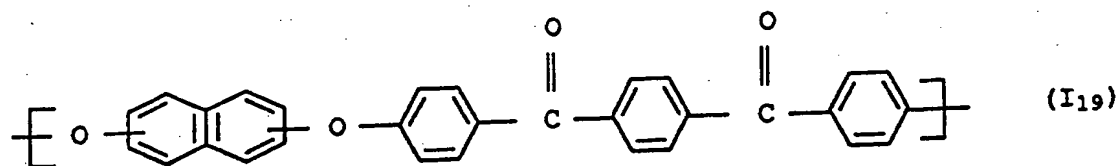
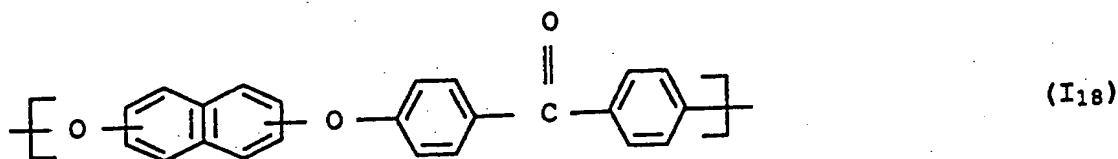
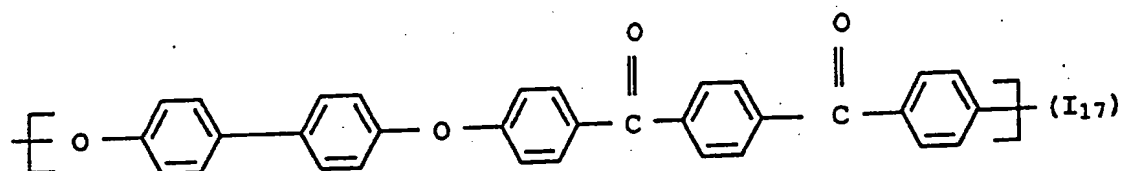
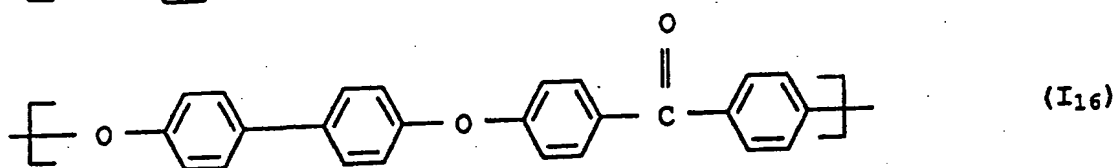
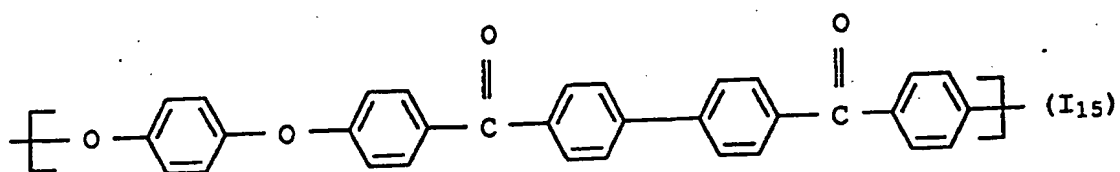
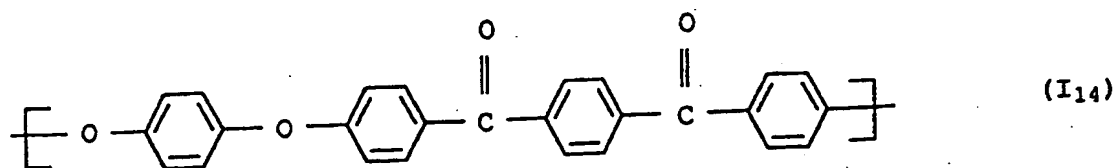


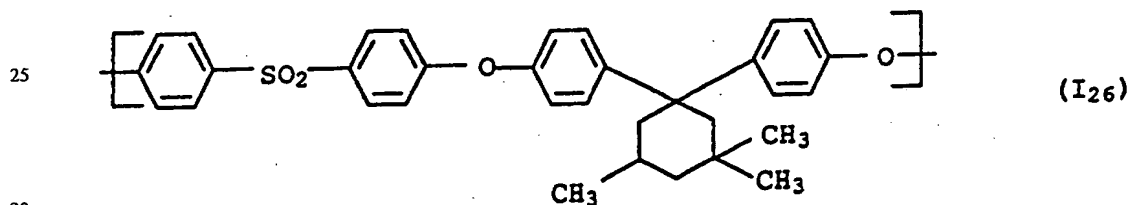
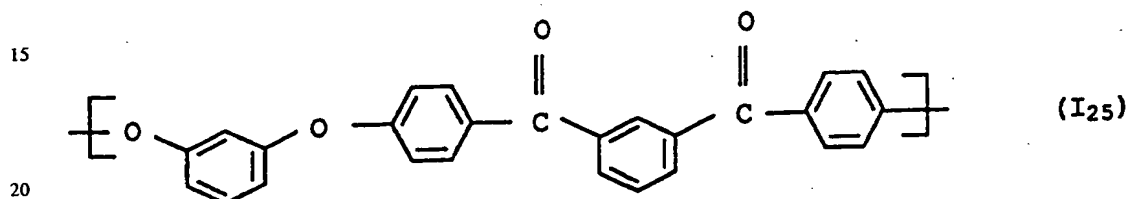
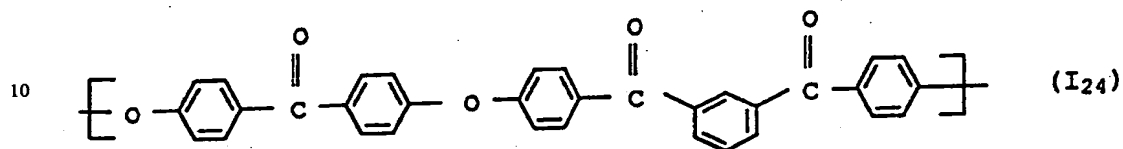
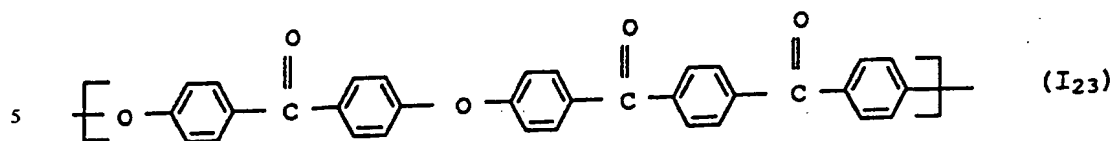
50

55

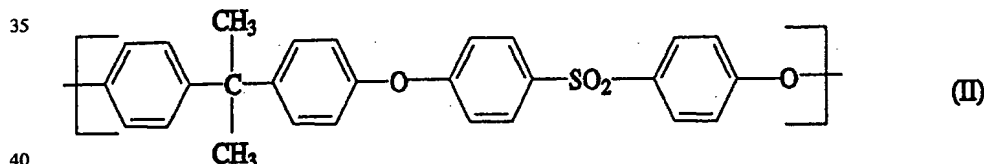
60

65



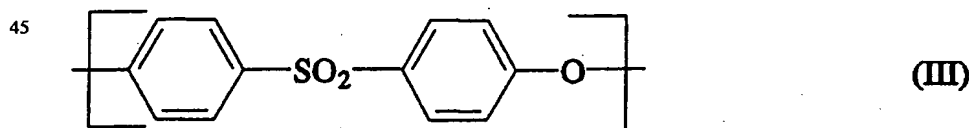


Zu den besonders bevorzugten Polyarylenethern A zählen solche mit  
a1) 0 bis 100 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel (II):



und

a2) 0 bis 100 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel (III),



50 wobei sich die Molprozentangabe auf den Gehalt an SO<sub>2</sub> Gruppen bezieht. Besonders bevorzugt werden die Polyarylenether A mit 3 bis 97 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel (II) und 3 bis 97 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel (III).

Die Herstellung von Polyarylenethern ist allgemein bekannt (siehe z. B. GB-A-1 152 035; US 4,870,153; WO 84/03891), ebenso die Herstellung von Polyarylenethern mit Blockstruktur (DE-A-37 42 264). Methoden zur Synthese von Copolymeren sind z. B. bei A. Noshay et al. Block Copolymers, Academic Press, New York 1977, beschrieben.

Besonders geeignet ist die Umsetzung von monomeren Dihydroxy- mit Dihalogenverbindungen in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat. Eine besonders bevorzugte Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base oder die Umsetzung in der Schmelze. Daneben eignet sich die Umsetzung von Säurechloriden mit aromatischen Verbindungen mit abstrahierbaren Wasserstoffatomen in Gegenwart von Lewisäuren wie Aluminiumtrichlorid.

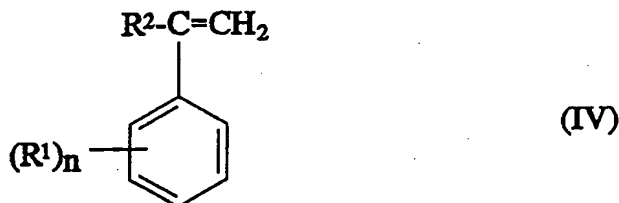
Polyarylenether A mit Hydroxyendgruppen können beispielsweise durch geeignete Wahl des molaren Verhältnisses zwischen Dihydroxy- und Dichlormonomeren hergestellt werden (siehe z. B. McGrath et al, Polym. Eng. Sci. 17, 747 (1977); Elias "Makromoleküle", 4. Aufl. (1981), Seiten 490 bis 493, Hütig & Wepf.-Verlag, Basel), wobei R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder Halogen und R Alkylreste mit 1-8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat.

## Formel IV

## Komponente B

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 98, vorzugsweise 10 bis 67 und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% eines thermoplastischen Styrolcopolymerisats. Das thermoplastische Styrolcopolymerisat kann vorzugsweise aufgebaut sein aus

b1) etwa 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 60 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der nachstehenden allgemeinen Formel (IV) oder deren Mischungen,



wobei  $R^2$  einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder Halogen und  $R^1$  Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und  $n$  den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat.

b2) etwa 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis 40 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder deren Mischungen.

Diese Copolymerisate B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte derartige Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat oder aus Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat und aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymere gleichzeitig eingesetzt werden.

Solche Copolymerisate entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der nachstehenden Variante der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden.

Diese Copolymerisate B sind an sich bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- und Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von etwa 40 bis 160 ml/g auf, dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von etwa 40 000 bis 2 000 000.

Als Komponente B ebenfalls einsetzbare ABS- oder ASA-Polymerisate werden ganz allgemein Mischungen aus Pfropfpolymerisaten mit einer "weichen" Pfropfgrundlage, deren Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) im Regelfall unter  $10^\circ\text{C}$  liegt und einer darauf aufgepfropften Hülle aus Monomeren, deren Polymerisate eine Glasübergangstemperatur von im allgemeinen mehr als  $25^\circ\text{C}$  aufweisen. Daneben enthalten ABS- bzw. ASA-Polymerisate im allgemeinen noch Copolymere aus den Monomeren, die die Pfropfhülle des Pfropfcopolymerisats bilden, als sogenannte "Hartkomponente".

ABS- und ASA-Polymerisate unterscheiden sich im wesentlichen in der chemischen Zusammensetzung der Pfropfgrundlage – in ASA-Polymerisaten werden Acrylatkautschuke eingesetzt, in ABS-Polymerisaten Dienkautschuke, insbesondere auf der Basis von Butadien.

Nachfolgend sind einige bevorzugte ASA-Polymerisate detaillierter beschrieben; die entsprechenden Ausführungen gelten auch für ABS-Polymerisate, wenn als Komponenten für die Pfropfgrundlage statt Acrylsäureestern Butadien oder Mischungen aus Butadien und Styrol, Acrylnitril oder kleineren Anteilen weiterer copolymerisierbarer Monomere eingesetzt werden. Die zwingende Mitverwendung der als Vernetzer fungierenden Monomeren p12 ist bei Butadienpolymerisaten nicht erforderlich, da Butadien unter geeigneten Bedingungen selbst vernetzend wirkt.

Bevorzugte ASA-Polymerisate B enthalten ein Pfropfcopolymerisat aufgebaut aus

p1) 50 bis 90 Gew.-% einer Pfropfgrundlage auf Basis von

p11) 95 bis 99,9 Gew.-% eines  $C_{2-10}$ -Alkylacrylats und

p12) 0,1 bis 5 Gew.-% eines polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

p2) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

p21) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der nachstehenden allgemeinen Formel IV oder deren Mischungen,

und

p22) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Bei der Komponente p1) handelt es sich um ein Elastomer, welches eine Glasübergangstemperatur von unter  $-20^\circ\text{C}$ , insbesondere unter  $-30^\circ\text{C}$ , aufweist.

Als Monomere für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere p11) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert.-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

p11 + p12, eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d. h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen, bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

Der Anteil der Pfropfgrundlage p1) am Pfropfpolymerisat P beträgt im allgemeinen 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von P.

Auf die Pfropfgrundlage p1) ist eine Pfropfhülle p2) aufgepfropft, die durch Copolymerisation von

p21) 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (IV),

und

p22) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen erhältlich ist.

Die Pfropfhülle p2) kann in einem oder in mehreren, z. B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z. B. in der DE-PS 12 60 118 beschrieben ist.

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol und Acrylnitril.

Zum Pfropfpolymerisat P zählen im allgemeinen auch die bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente p2) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate, deren Anteil an der Komponente P von den Bedingungen bei der Herstellung der Pfropfaufgabe abhängt.

Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate angeführt:

p1) 65 Gew.-% Pfropfgrundlage p31) aus

p311) 98 Gew.-% n-Butylacrylat und

p312) 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und 35 Gew.-% Pfropfhülle p32) aus

p321) 70 Gew.-% Styrol und

p322) 30 Gew.-% Acrylnitril

p2) Pfropfgrundlage wie bei p31) mit 5 Gew.-% einer Pfropfhülle aus

p421) 12,5 Gew.-% Styrol (1. Pfropfstufe) und 35 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus

p4211) 70 Gew.-% Styrol und

p4212) 30 Gew.-% Acrylnitril

p3) Pfropfgrundlage wie bei p31) mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3 : 1.

Als Komponente P' enthalten die bevorzugten ASA-Polymerisate ein Copolymerisat aus

p'1) 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel (IV) und

p'2) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

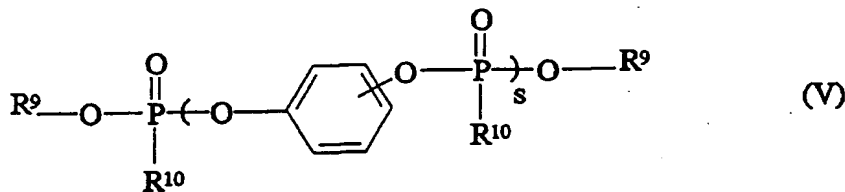
Derartige Produkte können z. B. nach dem in den DE-A 10 01 001 und DE-A 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50 000 bis 500 000, insbesondere von 100 000 bis 250 000.

Das Gewichtsverhältnis von Pfropfcopolymerisat P und Copolymerisat P' in den ABS- und ASA-Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20, vorzugsweise von 30 : 70 bis 70 : 30.

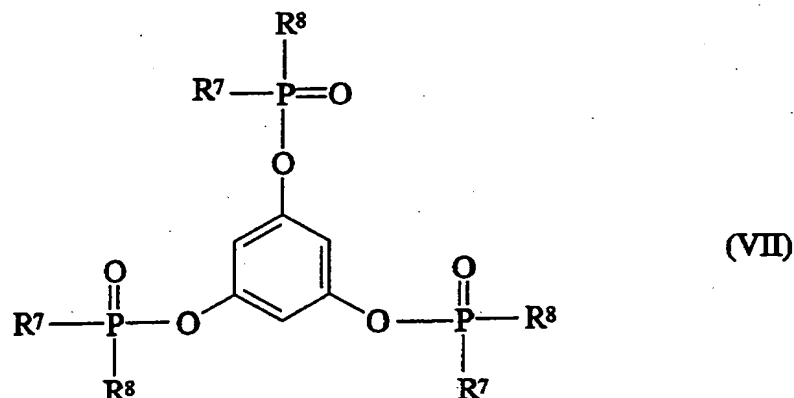
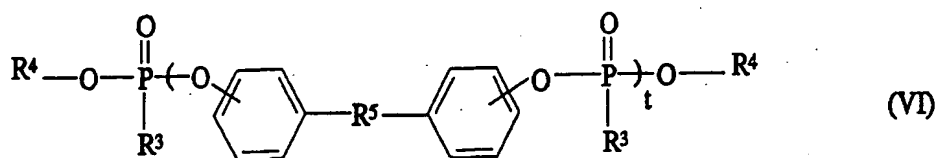
ASA-Polymerisate sind unter der Bezeichnung Luran® S und ABS-Polymerisate unter der Bezeichnung Tefluran® jeweils von BASF Aktiengesellschaft erhältlich.

#### Komponente C

Als Flammschutzmittel (Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 und insbesondere 5 bis 12 Gew.-% mindestens einer oligomeren Phosphorverbindung, vorzugsweise wenigstens eines Flammschutzmittels der allgemeinen Formeln (V), (VI) oder (VH):







worin

$\text{R}^9$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl stehen;

$\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy stehen,

$\text{R}^5$  für Alkylen,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  oder  $-(\text{R}^6)\text{P}(\text{O})-$  steht, worin

$\text{R}^6$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Alkylaryl steht und s und t unabhängig voneinander einen mittleren, gegebenenfalls auch ganzzahligen, Wert von 1 bis 30 einnehmen.

Geeignete Substituenten in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind Cyano, Hydroxy,  $\text{C}_{1-4}$ Alkyl und Halogen, wie F, Cl, Br.

Bevorzugte Alkylreste in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind  $\text{C}_{1-20}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Dodecyl, 2-Ethylhexyl und 3,5,5-Trimethylhexyl. Ebenfalls bevorzugt ist Cyanoethyl.

Bevorzugte Arylreste in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind Phenyl und Naphthyl sowie einfach oder mehrfach substituierte Reste, wie Toly, Xyl, Mesityl und Cresyl.

Bevorzugte Alkylarylreste in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylaryl- und insbesondere  $\text{C}_{1-12}$ -Alkylarylreste, wobei Alkylteil und Arylteil wie oben definiert sind.

Bevorzugte Cycloalkylgruppen in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) umfassen  $\text{C}_{3-10}$ -Cycloalkylgruppen, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Bevorzugte Alkoxyreste in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind  $\text{C}_{1-20}$ -Alkoxyreste, wobei der  $\text{C}_{1-20}$ -Alkylteil wie oben definiert ist.

Bevorzugte Aryloxyreste in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind solche, worin der Arylanteil wie oben definiert ist.

Bevorzugte Alkylenreste in Verbindungen der Formeln (V), (VI) und (VII) sind  $\text{C}_{1-6}$ -Alkylenreste, wie Methylen, Äthylen, Propylen und Hexylen.

Die Herstellung von Phosphorsäureestern ist allgemein beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/2, Thieme Verlag, 1972. Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen durch Umeesterung unter Basenkatalyse bzw. durch Umsetzung von Phosphoroxichlorid mit Phenolen unter Katalyse von Magnesium- bzw. Aluminiumchlorid erhalten. Bevorzugt verwendet man die handelsüblichen Produkte auf Basis von Resorcindiphenylphosphat sowie die kommerziell erhältlichen Umsetzungsprodukte von Bisphenol A und Triphenylphosphat.

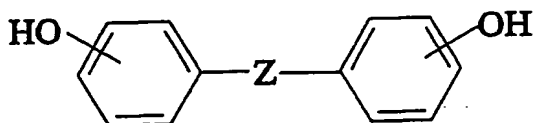
Dabei ist zu beachten, daß die technisch verfügbaren Produkte in der Regel jeweils Mischungen verschiedener Oligomere bzw. Isomere darstellen.

Des weiteren können Mischungen der höheren Phosphate und Monophosphate bzw. Monophosphinoxide in jedem Mischungsverhältnis eingesetzt werden.

#### Komponente D

Als Komponente D enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats.

Geeignete, vorzugsweise halogenfreie, Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel (VIII)



(VIII)

worin Z eine Einfachbindung, eine C<sub>1-6</sub>-Alkylen-, eine C<sub>2-6</sub>-Alkylden-, eine C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyldengruppe sowie -S- oder SO<sub>2</sub>- bedeutet.

Beispiele für C<sub>1-6</sub>-Alkygruppen sind Methylen, Ethylen, Propylen, 1,1-Dimethylethylen, 1,3-Dimethylpropylen, 2-Methylbutylen und 2,3-Dimethylbutylen.

Beispiele für C<sub>2-6</sub>-Alkyldengruppen sind Ethylden und 1,1- und 2,2-Propylden.

Beispiele für C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyldengruppen sind Cyclopentyliden, Cyclohexyliden und 3,3,5-Trimethylcyclohexylden.

Bevorzugte Diphenole der Formel (VIII) sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-Methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente D geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr phenolischen OH-Gruppen.

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten von 1,10 bis 1,50  $\eta_{rel}$  insbesondere von 1,25 bis 1,40  $\eta_{rel}$  aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten  $M_w$  (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die Diphenole der allgemeinen Formel (VIII) sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.

Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-tert.-Butylphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol gemäß DE-A 28 42 005, oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie beispielsweise p-Nonylphenol, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung. Halogenfrei im Sinne der Erfindung bedeutet also, daß kein Halogen, insbesondere kein Chlor oder Brom in kovalent oder ionisch gebundener Form in der Komponente enthalten ist. Entsprechendes gilt für die vorzugsweise halogenfreien Komponenten A, B, C, und E.

#### Komponente E

Neben den Komponenten A bis D können die erfindungsgemäßen Formmassen auch 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines schlagzähmodifizierenden Kautschuks E enthalten.

Bevorzugte kautschukelastische Polymerisate sind Polymerisate auf Basis von Olefinen, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

- e1) 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines  $\alpha$ -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen,
- e2) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens,
- e3) 0 bis 45 Gew.-% eines C<sub>1-12</sub>-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester,
- e4) 0 bis 40 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure,
- e5) 0 bis 40 Gew.-% eines Epoxygruppen enthaltenden Monomeren,
- e6) 0 bis 5 Gew.-% sonstiger radikalisch polymerisierbarer Monomeren, mit der Maßgabe, daß die Komponente E kein Olefinhomopolymerisat ist.

Als erste bevorzugte Gruppe sind die sogenannten Ethylen-Propylen-(EPM)- bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke zu nennen, die vorzugsweise ein Verhältnis von Ethylen- zu Propyleneinheiten im Bereich 40 : 60 bis 90 : 10 aufweisen.

Die Mooney-Viskositäten (MLI+4/100°C) solcher, vorzugsweise unvernetzter, EPM- bzw. EPDM-Kautschuke (Gelgehalte im allgemeinen unter 1 Gew.-%) liegen bevorzugt im Bereich von 25 bis 100, insbesondere von 35 bis 90 (gemessen am großen Rotor nach 4 Minuten Laufzeit bei 100°C nach DIN 53 523).

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclooctadien und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Olefinpolymerisats.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Olefinpolymerisate sind Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen mit 2-8 C-Atomen, insbesondere des Ethylens, mit  $C_{1-18}$ -Alkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Grundsätzlich eignen sich alle primären und sekundären  $C_{1-18}$ -Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, doch werden Ester mit 1-12 C-Atomen, insbesondere mit 2-10 C-Atomen bevorzugt.

Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl- und 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

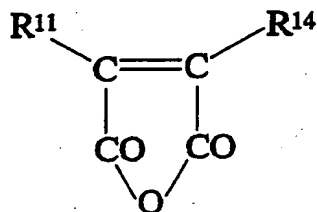
Der Anteil der Methacrylsäureester und Acrylsäureester e3) an den Olefinpolymerisaten beträgt 0-60, vorzugsweise 10-50 und insbesondere 30-45 Gew.-%.

Anstelle der Ester e3) oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren e4) oder Epoxygruppen aufweisende Monomere e5) enthalten sein.

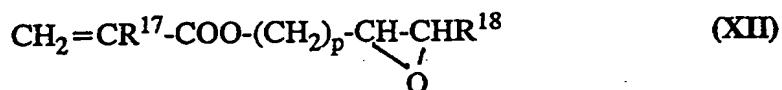
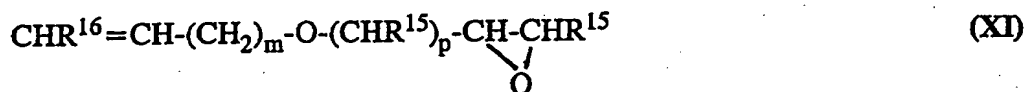
Als Beispiele für Monomere e4) seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre  $C_{1-12}$ -Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

Die säurefunktionellen bzw. latent säurefunktionellen Monomeren und die Epoxygruppen-enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise durch Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formeln (IX) bis (XIII) zum Monomerengemisch in die Olefinpolymerisate eingebaut.



(X)



wobei die Reste  $R^{11-18}$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und p eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid e4) bzw. Alkenylglycidylether oder Vinylglycidylether e5).

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (IX), (X), (XI) und (XII) sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Komponente e4) und Epoxygruppenenthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat (als Komponente e5) besonders bevorzugt werden.

- 5 Der Anteil der Komponenten e4) bzw. e5) beträgt jeweils 0,07 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 und besonders bevorzugt 0,15 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Olefinpolymerisate.

Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

50 bis 98,9 insbesondere 60 bis 95 Gew.-% Ethylen,

0,1 bis 20,0 insbesondere 0,15 bis 15 Gew.-% Glycidylacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid,

- 10 1 bis 45,0 insbesondere 10 bis 35 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i-Butylester.

Als sonstige Monomere e6) kommen z. B. Vinylester und Vinylether in Betracht.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

- 15 Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

Außer den vorstehenden bevorzugten kautschukelastischen Polymerisaten auf Basis von Olefinen eignen sich als Elastomere E beispielsweise Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XII. I (1961) sowie bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerisation" beschrieben wird.

- 20 Grundsätzlich können statistisch aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt.

Als Monomeren für die Herstellung der Elastomeren seien Acrylate wie n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

- 25 Vorteilhaft ist die Verwendung von Emulsionspolymerisaten, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z. B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen.

Auch die in der EP-A-0 208 187 beschriebenen Pffropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

- 30 Weiterhin können die Emulsionspolymerisate ganz oder teilweise vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphtalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A-0 050 165 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können pffropfvernetzende Monomere verwendet werden, d. h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren.

- 35 Beispiele für solche pffropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallyltaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pffropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US 4,148,846 verwiesen.

- 40 Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente E bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf E.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere und Pffropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren.

- 45 Die beschriebenen Elastomere E können auch nach anderen üblichen Verfahren, z. B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Des weiteren können auch Pffropfkautschuke auf Siloxan-Basis verwendet werden.

Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z. B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z. B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pffropfaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphtalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich i. a. von Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

- 55 Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglykolen und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z. B. in der US 3,651,014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

Geeignete Schlagzähmodifizier sind auch thermoplastische Polyurethan-Elastomere. Deren Herstellung ist dem Fachmann bekannt.

- 65 Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

## Komponente F

Neben den Komponenten A bis E können die erfindungsgemäßen Formmassen noch Verstärkungsmittel und/oder Füllstoffe enthalten. Als Komponente F können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, bevorzugt 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 35 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe oder deren Mischungen enthalten.

Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstoffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm.

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich vor allem amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, Talkum, Feldspat, Glaskugeln und insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin (insbesondere kalzinierter Kaolin).

Bevorzugte Kombinationen von Füllstoffen sind z. B. 20 Gew.-% Glasfasern mit 15 Gew.-% Wollastonit und 15 Gew.-% Glasfasern mit 15 Gew.-% Wollastonit.

## Komponente G

Neben den Komponenten A bis E können die erfindungsgemäßen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel G enthalten. Deren Anteil beträgt im allgemeinen 0 bis 50, vorzugsweise von 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis G.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78 ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z. B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z. B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer(I)-Halogeniden, z. B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche  $\pi$ -Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z. B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Formmasse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z. B. Diäthylketon, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können ferner 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,15 bis 7,5, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-% eines Antitropfmittels enthalten.

Das Antitropfmittel kann dabei eine Einzelverbindung oder ein Gemisch von Verbindungen sein. Vorzugsweise werden als Antitropfmittel Teflon oder hochmolekulare Copolymerisate verwendet.

## Herstellung der Formmassen

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Mischen der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D bis G hergestellt.

indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Üblicherweise wird das Extrudat nach der Extrusion abgekühlt und zerkleinert.

Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 230 bis 350°C, bevorzugt 240 bis 330°C erforderlich.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern.

Die erfindungsgemäßen Formmassen werden zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern verwendet. Die Erfindung betrifft auch Fasern, Folien oder Formkörper aus einer wie vorstehend beschriebenen Formmasse. Diese Fasern, Folien oder Formkörper werden vorzugsweise durch Extrudieren, Extrusionsblasen oder Spitzgießen hergestellt. Bei den Formkörpern handelt es sich dabei insbesondere um Haushaltsartikel, Teile elektronischer Bauteile oder Geräte, Bauteile aus dem Kraftfahrzeugbereich oder Bauteile von medizinisch-technischen Geräten.

Dabei zeichnen sich die Formmassen durch hohe Wärmeformbeständigkeit, gute Zähigkeit, gute Fließfähigkeit und verbessertes Brandschutzverhalten aus.

Diese Eigenschaften finden sich auch in den Formkörper, Fasern und Folien wieder.

Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele näher erläutert.

## BEISPIELE

### Komponente A

Als Polyarylether A wurde Ultrason® S 1010 (Handelsprodukt der BASF AG) verwendet. Dieses Produkt ist charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 48 ml/g, gemessen in 1%-iger NMP-Lösung bei 25°C.

### Komponente B1

ASA-Copolymer, enthaltend 42 Gew.-% eines Pfpfocopolymeren mit 60 Gew.-% einer Pfpfgrundlage aus 98 Gew.-% n-Butylacrylat und 2 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren (Dihydrodicyclopentadienyldiacrylat) und 40 Gew.-% einer darauf aufgepfropften Mischung aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75/25 sowie 58 Gew.-% eines Styrol/Acrylnitril (75/25 Gewichtsverhältnis)-Copolymerisats, charakterisiert durch einen Schmelzindex (MFI) von 8 g/10 min bei 200°C/21,6 kg (nach DIN 53 735) und einen E-Modul von 2300 N/mm<sup>2</sup> (bestimmt nach DIN 53 457).

### Komponente B2

ABS-Copolymer enthaltend 43 Gew.-% eines Pfpfocopolymeren mit einem Polybutadienkern (60 Gew.-%) und eine darauf aufgepfropfte Styrol/Acrylnitril-Hülle (40 Gew.-%, Gewichtsverhältnis Styrol/Acrylnitril 75 : 25) sowie 57 Gew.-% eines Styrol/Acrylnitril-Copolymerisats mit 75 Gew.-% Styrol und 25% Acrylnitril, charakterisiert durch einen Schmelzindex (MFI) von 8 g/10 min bei 200°C/21,6 kg (nach DIN 53 735) und einen E-Modul von 1900 N/mm<sup>2</sup> (bestimmt nach DIN 53 457).

### Komponente C

Resorcinoldiphenylphosphat, z. B. Fyrolflex®RDP von Akzo.

Für die Vergleichsversuche V1 bis V6 wurde Disflamol® (Triphenylphosphat [TPPA] von Bayer eingesetzt.

### Komponente D

Polycarbonat, z. B. Lexan®161 von General Electric, charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 61,2 ml/g (0,5%-ige CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei 25°C).

### Komponente G

Teflon-Dispersion 30N, Feststoff-Anteil 60%, von DuPont.

## Herstellung und Prüfung der Formmassen

Die Komponenten wurden in den nachstehend angegebenen Mengen in einem Zweiwellenextruder bei einer Masstemperatur von 270 bis 300°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Die Polysulfon enthaltenden Formmassen wurden bei einer Masstemperatur von 290°C verarbeitet, die Formtemperatur betrug 100°C.

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur ermittelt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,5 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je

Die Kerbschlagzähigkeit wurde nach ISO 179 bei Raumtemperatur bestimmt. Das Brandverhalten der Formmassen wurde bei einer Probendicke von 1,6 mm nach UL 94 ermittelt. Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde nach DIN 53 735 bei einer Temperatur von 260°C und 5 kg Belastung gemessen.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beispiel	VI	V2	1	2	V3	V4	V5	3	V6
<b>Komponente</b> [Gew.-%]									
A	100	70	63,6	65,7	65,7	65	64,9	61	61
B <sub>1</sub>	-	30	27,2	28,1	28,1	-	-	-	-
B <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	35	34,9	32,8	32,8
C	-	-	9	6	-	-	-	6	-
TPPA	-	-	-	-	6	-	-	-	6
G	-	-	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2
Vicat B [°C]	184	172	145	151	142	167	167	145	136
a <sub>k</sub> [kJ/m <sup>2</sup> ]	6,2	11,6	10,7	12,3	10,2	14,6	13,5	14,2	14,1
MVI [ml/10]	6	67	172	134	197	72	70	142	156
UL 94	V-2	HB	V-0	V-0	V-1	HB	HB	V-0	V-1
Brandzeit [s]	129	>250	21	42	103	>250	>250	39	123

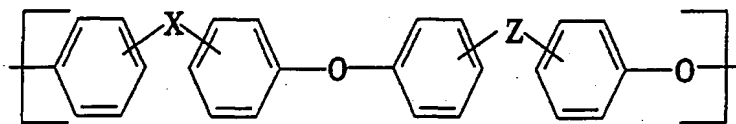
V1-V6: Vergleichsversuche

Wie die Versuche belegen, weisen die erfindungsgemäßen Formmassen verbesserte Zähigkeit und gutes Brandschutzverhalten gemäß UL 94 auf.

#### Patentansprüche

1. Formmasse, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C und gegebenenfalls D bis G, das insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a) 1 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethers der wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel (I)



oder entsprechenden mit C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, Aryl, Chlor oder Fluor kernsubstituierten Einheiten, wobei X -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -O-, CO-, -N=N-, RC=CR<sup>a</sup>-, -CR<sup>b</sup>R<sup>c</sup>- oder eine chemische Bindung sein kann und Z ausgewählt ist aus

-SO<sub>2</sub>-, -SO-, CO -N=N- und -RC=CR<sup>a</sup>-, wobei

R und R<sup>a</sup> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl darstellen,

R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> jeweils Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>4-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy oder Aryl oder jeweils deren Fluor- oder Chlorderivate sein können,

enthält, als Komponente A,

b) 1 bis 98 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Styrolcopolymerisats als Komponente B,

c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer oligomeren Phosphorverbindung als Komponente C,

d) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats als Komponente D,

e) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines schlagzähmodifizierenden Kautschuks als Komponente E,

f) 0 bis 60 Gew.-% Verstärkungsmittel und/oder Füllstoffe als Komponente F und

g) 0 bis 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe als Komponente G.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyarylenether der Komponente A

a) 0 bis 100 Mol.-% wiederkehrende Einheiten der Formel (II)



10



20



55

60

60

05



9. Verwendung nach Anspruch 7 oder Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper Haushaltsartikel, Teile elektronischer Bauteile oder Geräte, Bauteile aus dem Kraftfahrzeugbereich oder Bauteile von medizinisch-technischen Geräten sind.
10. Verfahren zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern nach Anspruch 8 oder 9 durch Extrudieren, Extrusionsblasen oder Spritzgießen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -